

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-219206

(43)Date of publication of application : 19.08.1997

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
H01M 4/94
H01M 8/10
H01M 12/06

(21)Application number : 08-024145

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1996

(72)Inventor : YOSHITAKE MASARU
YOSHIDA NAOKI
ISHIZAKI TOYOAKI
TERASONO SHINJI
MIYAKE HARUHISA
SHIMODAIRA TETSUJI

(54) ELECTROCHEMICAL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To soften an ion exchange membrane, prevent short resulting from an electrode passing through the membrane and make the ion exchange membrane thinner by causing the ion exchange membrane to contain nonconductive pillar grains for an electrochemical element.

SOLUTION: An electrochemical element has an anode and a cathode arranged in contact with one side of an ion exchange membrane formed of fluorocarbon polymer and with the other side, respectively. The ion exchange membrane contains nonconductive pillar grains. The ion exchange membrane is formed of perfluorocarbon polymer with sulfonic acid groups, the anode and the cathode are gas diffusive electrodes and the electrochemical element is a fuel cell.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-219206

(43) 公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02		H 0 1 M	8/02
	4/94			4/94
	8/10			8/10
	12/06			12/06
				P
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-24145

(22) 出願日 平成8年(1996)2月9日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 吉武 優

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 吉田 直樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 石崎 豊暁

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子

(57) 【要約】

【課題】イオン交換膜の膜厚を薄くしても電極が膜を貫通して短絡を生ずることがなく、安定して高出力化が可能な電気化学素子を提供する。

【解決手段】非導電性のビラー粒子を含有するスルホン酸基またはカルボン酸基を有するフルオロカーボン重合体からなるイオン交換膜を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】フルオロカーボン重合体からなるイオン交換膜の一側面に陽極を、他側面に陰極を接触して配置した電気化学素子において、上記イオン交換膜が非導電性のビラー粒子を含有することを特徴とする電気化学素子。

【請求項2】イオン交換膜中に非導電性のビラー粒子を5～50体積%含有し、非導電性のビラー粒子の粒径がイオン交換膜の厚さの10～90%である請求項1の電気化学素子。

【請求項3】イオン交換膜がスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなり、陽極および陰極がガス拡散電極であり、かつ電気化学素子が燃料電池である請求項1または2の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子電解質型燃料電池、空気-亜鉛電池等の電気化学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり、地球環境への悪影響がほとんどない発電システムとして注目されている。とりわけ、パーフルオロスルホン酸型陽イオン交換膜を用いた固体高分子電解質型は近年の研究の急速な進展により、高出力密度化が可能になっており、小型、低温作動という特徴とあわせて車載用電源等への実用化がおおいに期待されている。

【0003】また、空気-亜鉛電池などにおいては、セパレータとしてイオン交換樹脂を成膜したものを利用したもの

【0004】固体高分子電解質型燃料電池に用いられる電解質膜は、通常、厚さ50～200 μ mのプロトン伝導性イオン交換膜が用いられ、特にスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなるイオン交換膜が基本特性に優れ広く検討されている。

【0005】この種の燃料電池は、電解質膜の両面にガス拡散性の電極層を形成し、それぞれの電極に燃料である水素と酸化剤となる酸素または空気を供給することにより発電を行うものである。出力特性のさらなる向上のために、電極触媒活性の向上、ガス拡散電極の特性改善、抵抗損の低減等の検討がなされている。抵抗損としては導体抵抗損、接触抵抗損、膜抵抗損がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】イオン交換膜の抵抗は、膜の含水率が高いほど、膜中のイオン交換基濃度が高いほど、膜の厚さが薄いほど、小さくなる傾向にある。膜の含水率は供給するガスの湿度等の運転条件により変化し、また入手しうるイオン交換膜のイオン交換基濃度はおのずから一定の制限があるため、比較的容易な

方法として膜厚の薄いイオン交換膜を用いて膜抵抗損を低減することが期待されている。

【0007】しかし、イオン交換膜厚を薄くすると、膜自体の強度の低下や、電極-膜接合体の作製時や燃料電池の使用中に電極がイオン交換膜を貫通することにより生ずる電極の短絡といった問題がある。

【0008】空気-亜鉛電池等のセパレータは従来のセロファン等のフィルムの場合、厚さは100～200 μ m程度であり、イオン交換膜を用いる場合にはセロファン等の従来のセパレータフィルムに比較して薄膜化可能であるが、この場合も上記と同様の問題がある。

【0009】膜抵抗の低減のためにイオン交換膜を薄膜化した際の膜の寸法安定性および機械的強度を改善する方法として、多孔性のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のフィルムにパーフルオロ系イオン交換樹脂を含浸させ、補強したイオン交換膜が提案されている（特公平5-75835、特公平6-10277等）が、必ずしも充分なものではない。

【0010】本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、特に電極がイオン交換膜を貫通することにより生ずる電極の短絡を防止することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、フルオロカーボン重合体からなるイオン交換膜の一側面に陽極を、他側面に陰極を接触して配置した電気化学素子において、上記イオン交換膜が非導電性のビラー粒子を含有することを特徴とする電気化学素子である。

【0012】本発明の電気化学素子に用いられるイオン交換膜の厚さは、特に限定されないが、100 μ m以下、特に5～50 μ m、の厚さのイオン交換膜において特に効果が大きい。

【0013】本発明におけるイオン交換膜に含有されるビラー粒子とは、イオン交換膜が軟化した場合にもその存在によりイオン交換膜の厚みを保持し、いわゆるビラー（pillar）として機能する粒子を意味する。ビラー粒子の材質としては、電極の短絡を防止するため非導電性であり、好ましくは親水性であり、さらに好ましくは、パーフルオロスルホン酸のような強酸性の条件下でも耐食性を有するものである。

【0014】その例としては、シリカ、チタニア、アルミナ等の酸化物、スピネル、ペロブスカイト等の複合酸化物、ケイ酸塩ガラス等のガラス、炭化ケイ素、炭化チタン等の炭化物、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の窒化物、ナイロン、PTFE等のフッ素樹脂等のプラスチック等が好ましい。

【0015】ビラー粒子の形状はいずれでもよく、均一な形状を得やすい点で球状のものが好ましい。ビラー粒子の大きさは、イオン交換膜の厚さにより変化するが、イオン交換膜の厚さの10～90%、特に30～70%、であることが好ましい。上記範囲より小さい場合に

は充分な電極の短絡防止効果が得られず、一方、大きい場合にはイオン交換膜を貫通するボア等の欠陥が生じやすくなるため好ましくない。

【0016】上記のイオン交換膜は、ビラー粒子を5～50体積%、特に10～40体積%、含むのが好ましい。上記範囲より小さい場合には膜におけるビラー粒子の存在量が小さいためにビラー粒子の添加効果が低下して充分な電極の短絡防止効果が得られず、一方、大きい場合にはイオン交換樹脂の含有比率が小さくなるためにイオン交換膜の機械的強度の低下や膜抵抗の増加が起こり好ましくない。

【0017】本発明におけるイオン交換膜としては、スルホン酸基またはカルボン酸基などの陽イオン交換基を有するフルオロカーボン重合体よりなるものが好ましい。かかるフルオロカーボン重合体としては、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ と $\text{CF}_2 = \text{CF} - (\text{OCF}_2, \text{CFX})_n - \text{O} - (\text{CF}_2)_m - \text{A}$ (式中、mは0～8の整数、nは0～12の整数、pは0または1、XはFまたは CF_3 、Aは SO_3 、H基、 COOH 基またはその前駆体官能基を示す。) で表されるフルオロビニル化合物とのフルオロカーボン共重合体が好ましい。

【0018】上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、化1の化合物が挙げられる。Rはアルキル基を表す。

【0019】

【化1】 $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_{1-8} - \text{SO}_2 \text{F}$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3) \text{O}(\text{CF}_2)_{1-8} - \text{SO}_2 \text{F}$ 、

$\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_{0-8} - \text{SO}_2 \text{F}$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3))_{1-8} - (\text{CF}_2)_2 - \text{SO}_2 \text{F}$ 、

$\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_{1-8} - \text{CO}_2 \text{R}$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3) \text{O}(\text{CF}_2)_{1-8} - \text{CO}_2 \text{R}$ 、

$\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_{0-8} - \text{CO}_2 \text{R}$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2 \text{CF}(\text{CF}_3))_{1-8} - (\text{CF}_2)_2 - \text{CO}_2 \text{R}$ 。

【0020】なお、上記フルオロカーボン共重合体は、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン等のパーフルオロオレフィン、またはパーフルオロアルキルビニルエーテル等の第三成分を含む共重合体であってもよい。

【0021】上記イオン交換膜は、フィブリル状、繊維状、または不織布状のフルオロカーボン重合体で補強することもできる。

【0022】本発明におけるビラー粒子を含有するイオン交換膜を製造する方法としては、種々の方法が採用できる。例えば、上記のスルホン酸型官能基またはカルボン酸型官能基を有するフルオロカーボン重合体とビラー粒子の混合物を加熱押出成形してフィルム状の成形体を得た後、水酸化アルカリの水溶液等でスルホン酸型官能基またはカルボン酸型官能基を加水分解し、さらに水洗した後、塩酸等の無機酸で処理する方法が挙げられる。

【0023】また別の方法としては、上記のスルホン酸型官能基またはカルボン酸型官能基を有するフルオロカーボン重合体の溶液または分散液にビラー粒子を分散させた分散液から溶媒を蒸発させてフィルム状の成形体を得た後、水酸化アルカリの水溶液等でスルホン酸型官能基またはカルボン酸型官能基を加水分解し、さらに水洗した後、塩酸等の無機酸で処理する方法が挙げられる。

【0024】さらに別の方法としては、上記のスルホン酸型官能基またはカルボン酸型官能基を有するフルオロカーボン重合体のスルホン酸型官能基またはカルボン酸型官能基を水酸化アルカリの水溶液等で加水分解し、さらに水洗した後、塩酸等の無機酸で処理して得たフルオロカーボンスルホン酸重合体またはフルオロカーボンカルボン酸重合体を溶媒に溶かした溶液にビラー粒子を分散させた分散液から溶媒を蒸発させてフィルム状の成形体を得る方法が挙げられる。

【0025】かくして得られたイオン交換膜は膜内全体にはほぼ均一にビラー粒子を含有している。しかし、本発明においてビラー粒子は必ずしも膜内全体に均一に存在する必要はなく、膜の厚さ方向に垂直な方向に沿ってビラー粒子を層状に存在せしめた、いわゆるビラー粒子含有層として存在してもよい。かかるイオン交換膜の例としては、片側にビラー粒子含有層を有する膜、2枚のビラー粒子を含有しないイオン交換膜でビラー粒子含有層を挟んだ3層膜、ビラー粒子を含有するイオン交換膜層とビラー粒子を含有しないイオン交換膜層との複層膜がある。

【0026】かかる複層膜は、ビラー粒子を含有するイオン交換膜層とビラー粒子を含有しないイオン交換膜層をそれぞれ別々にフィルム状に成形し、好ましくは120～230℃、0.5～30kg/cm²にてホットプレス法等により密着、積層させることにより製造できる。

【0027】また、ビラー粒子を含有しないイオン交換膜層の片面に塗布法、スプレー法、印刷法等によりビラー粒子を含有するイオン交換膜層を形成した後、必要ならばさらにもう一層のビラー粒子を含有しないイオン交換膜層ビラー粒子含有層を挟むように積層させ、ホットプレス法等により密着させることもできる。

【0028】本発明の電気化学素子が例えば固体高分子電解質燃料電池の場合には、イオン交換膜には通常の既知の方法にしたがってその表面にガス拡散電極を接合し、次いでカーボンペーパー等の集電体を取り付けられる。電極および集電体を表面に有するイオン交換膜は、燃料ガス(水素ガス等)または酸化剤ガス(酸素ガスまたは空気等)の通路となる溝が形成された一対の導電性の室枠に挟み込むことにより、燃料電池として組み立て

られる。

【0029】上記の固体高分子電解質型燃料電池で使用されるガス拡散電極は特に限定されない。例えば、白金担持カーボンブラック粉末をPTFEなどの撥水性樹脂結着材で保持させた多孔質シートが使用でき、該多孔質シートはスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体やその重合体で被覆された微粒子を含んでもよい。この多孔質シートはガス拡散電極としてホットプレス法等により固体高分子型電解質である上記イオン交換膜に接合される。

【0030】また別の例では、イオン交換膜または集電体を形成するカーボンペーパー等の両面または片面に、塗布法、スプレー法または印刷法等により白金担持カーボンとスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の混合物からなるガス拡散電極の層を形成し、これらを好ましくは120～350℃、2～100kg/cm²にてホットプレス法等により密着させることにより、表面に電極層を有するイオン交換膜または集電体が製造できる。次いで、かかるイオン交換膜層または集電体に、それぞれ集電体またはイオン交換膜層が接合される。

【0031】また、本発明の電気化学素子が空気-亜鉛電池等の場合には、従来使用されているセパレータを本発明のイオン交換膜に置き換えることにより使用できる。例えば、空気-亜鉛電池の場合には、ステンレス製の陰極（正極）容器の中に、空気孔から触媒層へ酸素を拡散させるセルロース製の拡散紙-多孔質PTFE等からなる撥水膜-活性炭、カーボンブラック等の比表面積の大きな炭素材料または該炭素材料にマンガ、コバルト等の触媒成分を担持したものよりなる陰極触媒層-本発明のイオン交換膜よりなるセパレータの順に収容されることにより構成される。一方、ステンレス製の陽極（負極）容器の中には、亜鉛粉末、ゲル化剤および電解液からなる亜鉛陽極が収容される。そして、上記陰極容器および陽極容器をガasketを介して封口することにより、空気-亜鉛電池が形成される。

【0032】

【作用】本発明では、膜抵抗損の低減のためにイオン交換膜の膜厚を薄くしても電極間の短絡が発生せず良好な電気化学素子が得られるが、その機構は以下のように考えられる。

【0033】ビラー粒子を含有しないフルオロカーボンスルホン酸重合体またはフルオロカーボンカルボン酸重合体からなるイオン交換膜は、温度や含水率の上昇により軟化するため、ホットプレス等の電極-膜接合体の成形時の圧力や燃料電池室枠や電池の陽極及び陰極容器による締め付け圧力によってさらに膜厚が減少し、またイオン交換膜表面に形成したガス拡散電極やイオン交換膜の両側に接する電池の陽極および陰極が膜に食い込むことにより、ついには電極の短絡が生ずる。

【0034】これに対し、本発明のイオン交換膜は、非

導電性のビラー粒子を含有するために、電気化学素子の作動条件下においてフルオロカーボンスルホン酸重合体またはフルオロカーボンカルボン酸重合体が軟化しても非導電性のビラー粒子の粒径以下につぶれることはなく、電極の短絡を防止できる。このため、電極の短絡による不具合を起こすことなくイオン交換膜の厚さを薄くでき、その結果膜抵抗損が低減され、電気化学素子の高出力化が達成される。

【0035】

10 【実施例】以下に本発明の具体的態様を実施例（例1、例3）および比較例（例2、例4）により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0036】[例1] $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ と $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ との共重合体からなるイオン交換容量1.1ミリ当量/g乾燥樹脂の共重合体粒子を、ジメチルスルホキシド30重量%と苛性カリ15重量%との混合水溶液中で加水分解を行い、水洗後、1N塩酸中に浸漬した。次にこの粒子を水洗し、60℃で1時間乾燥し、得られた共重合体粒子をエタノールに溶解させ、5重量%の共重合体を含有するエタノール溶液を調製した。

20 【0037】この溶液に粒径7μmのアルミナ粒子を分散させ、この分散液をガラス板上に塗布し、室温で1時間風乾した後、さらに80℃で1時間乾燥して厚さ10μmの燃料電池用イオン交換膜を得た。このイオン交換膜は膜全体にわたって30体積%のアルミナを均一に含有していた。

30 【0038】このイオン交換膜の両面に、Ptを担持したカーボンブラック60重量部とPTFE40重量部とからなる厚さ約150μmのガス拡散電極（Pt担持量0.5mg/cm²）を温度150℃、圧力10kg/cm²で10秒間の条件で、ホットプレス法により接合した。

【0039】この電極-膜接合体を電池性能測定用セルに組み込んで、セル温度80℃で、アノードおよびカソードにそれぞれ加湿した水素と空気を供給し、電流密度0.5A/cm²で放電試験を行った。端子電圧は0.69Vであった。

40 【0040】[例2] 例1においてアルミナ粒子を使用しなかったこと以外は、例1と同様にして電極-膜接合体を得た。この電極-膜接合体を電池性能測定用セルに組み込んで、例1と同様に放電試験を行ったが、開放起電力がきわめて低く、電圧を取り出すことができなかった。電極-膜接合体を調べたところ、接合体内部での電極の短絡が発生していた。

50 【0041】[例3] $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ と $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ との共重合体からなるイオン交換容量1.0ミリ当量/g乾燥樹脂の共重合体80体積%と、粒径10μmのシリカ粒子20体積%の混合物を220℃で押出製膜し、厚さ20

μmのフィルムを得た。

【0042】上記フィルムを、ジメチルスルホキシド30重量%と苛性カリ15重量%との混合水溶液中で加水分解を行い、水洗後、1N塩酸中に浸漬した。次いで水洗し、その四辺を専用治具で拘束した後60℃で1時間乾燥し、燃料電池用のイオン交換膜を得た。このイオン交換膜の両面に、例1と同様にしてガス拡散電極を接合した。

【0043】この電極-膜接合体を電池性能測定用セルに組み込んで、セル温度80℃で、アノードおよびカソードにそれぞれ加湿した水素と空気を供給し、電流密度0.5A/cm²で連続放電試験を行った。初期の端子電圧は0.68Vであり、1000時間後の端子電圧の低下は約5%であった。

【0044】〔例4〕例3において、シリカ粒子を使用しなかった以外は同様にして、厚さ20μmのイオン交換膜を得た。このイオン交換膜を例3と同様に加水分解処理したのち、さらに例3と同様にしてガス拡散電極を接合して電極-膜接合体を得た。

【0045】この電極-膜接合体を電池性能測定用セル*20

*に組み込んで、例1と同様に連続放電試験を行った。初期の端子電圧は0.69Vであり例3と同等であったが、約500時間経過した後に端子電圧が急激に低下し、0.5A/cm²での放電が不可能となった。電極-膜接合体を調べたところ、接合体内部での電極の短絡が発生していた。

【0046】

【発明の効果】本発明の電気化学素子は、イオン交換膜内に含有される非導電性のビラー粒子により、イオン交換膜が軟化し、膜内を電極が貫通することにより発生する短絡を効果的に防止できるので、イオン交換膜の厚みを小さくできる。また、該ビラー粒子として親水性の粒子を使用することにより膜中の含水率が高い状態に保持できる。含水率が高い場合、膜の伝導度が向上し、膜厚が薄いことと相まって膜抵抗損をきわめて小さくでき、電気化学素子の一層の高出力化を達成できる。

【0047】さらには、ビラー粒子が親水性の場合、膜の乾燥を防止する効果があり、固体高分子電解質型燃料電池の場合にはイオン交換膜の外界の湿度の変化の影響を受けにくく、燃料電池の運転操作が容易になる。

フロントページの続き

(72)発明者 寺園 真二

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 三宅 晴久

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 下平 哲司

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内